

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295364

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl.

C09K 11/81

(21)Application number : 04-131966

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 23.04.1992

(72)Inventor : NISHIDA MASAHIRO  
OSHIMA TOSHIO  
OIWA TSUNEMI

### (54) PRODUCTION OF PHOSPHOR

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce, at a high productivity, a phosphor excellent in formability and shape retention properties.

CONSTITUTION: A phosphor represented by the general formula:  $AB_{1-x-y}N_xY_yP_4O_{12}$  (wherein A denotes at least one kind of element selected from the group consisting of Li, Na, K, Rb, and Cs; B denotes at least one kind of element selected from the group consisting of Sc, Y, La, Ce, Gd, Lu, Ga, and In; and  $0.05 \leq x \leq 0.999$ ,  $0.001 \leq y \leq 0.950$ , and  $x+y \leq 1.0$ ) is produced by baking the feedstock powder of the phosphor, exposing the baked powder to ultrasonic waves in water, immersing it in water at 50°C or higher, and exposing it to ultrasonic waves again or further pulverizing it and immersing it in an aq. alkali or acid soln. and then in water at 50°C or higher.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-295364

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 K 11/81

識別記号

CPW

庁内整理番号

9159-4H

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-131966

(22)出願日 平成4年(1992)4月23日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 西田 雅人

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 大嶋 敏夫

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 大岩 恒美

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74)代理人 弁理士 高岡 一春

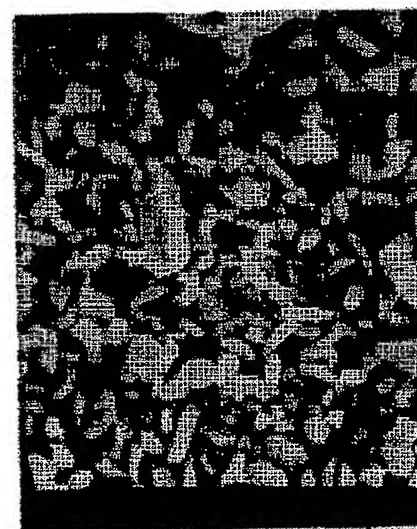
(54)【発明の名称】 蛍光体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 一般式 $AB_{1-x-y}Nd_xYb_yP_4O_{12}$  (AはLi,Na,K,Rb,Csの1種以上、BはSc,Y,La,Ce,Gd,Lu,Ga,Inの1種以上で、 $0.05 \leq x \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.950$ 、 $x+y \leq 1.0$ )の蛍光体を製造する際、原料粉末を焼成後水中で超音波を照射し、次に50℃以上の水に浸漬した後更に超音波を照射するか、更に粉碎して、アルカリ性水溶液か酸性水溶液と、50℃以上の水とに浸漬して生産性よく、形状性及び保形性に優れた蛍光体を得る。

【構成】 一般式 $AB_{1-x-y}Nd_xYb_yP_4O_{12}$  (AはLi,Na,K,Rb,Csの1種以上、BはSc,Y,La,Ce,Gd,Lu,Ga,Inの1種以上で、 $0.05 \leq x \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.950$ 、 $x+y \leq 1.0$ )の蛍光体を製造する際、原料粉末を焼成後水中で超音波を照射し、次に50℃以上の水に浸漬した後更に超音波を照射するか、更に粉碎して、アルカリ性水溶液か酸性水溶液と、50℃以上の水とに浸漬する蛍光体の製造方法

図面代用写真



30 μm

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

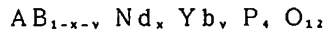
## 【請求項1】 一般式



(但し、AはLi、Na、K、Rb、Csから選ばれる少なくとも1種、BはSc、Y、La、Ce、Gd、Lu、Ga、Inから選ばれる少なくとも1種であって、 $0.05 \leq x \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.950$ 、 $x+y \leq 1.0$ である。)で表される蛍光体を製造するに当たり、原料粉末を焼成後、水中で超音波を照射し、次いで、50℃

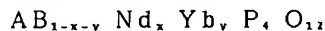
以上の水に浸漬した後、さらに超音波を照射して蛍光体

## 【請求項2】 一般式



(但し、AはLi、Na、K、Rb、Csから選ばれる少なくとも1種、BはSc、Y、La、Ce、Gd、Lu、Ga、Inから選ばれる少なくとも1種であって、 $0.05 \leq x \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.950$ 、 $x+y \leq 1.0$ である。)で表される蛍光体を製造するに当たり、原料粉末を焼成後、水中で超音波を照射し、次いで、50℃

## 【請求項3】 一般式



(但し、AはLi、Na、K、Rb、Csから選ばれる少なくとも1種、BはSc、Y、La、Ce、Gd、Lu、Ga、Inから選ばれる少なくとも1種であって、 $0.05 \leq x \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.950$ 、 $x+y \leq 1.0$ である。)で表される蛍光体を製造するに当たり、原料粉末を焼成後、水中で超音波を照射し、次いで、50℃

## 【発明の詳細な説明】

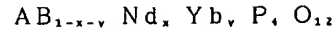
## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、赤外線によって励起され、赤外波長領域に発光スペクトル分布を有する蛍光体の製造方法に関し、さらに詳しくは、生産性に優れ、吸湿性がなくて形状性および保形性に優れた前記の蛍光体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、蛍光体を用いて、郵便物にマークを付したり、必要な情報を所定の用紙に記録したりして、蛍光体マークからの発光のみを、蛍光体の励起波長に合致した励起光源で照射して選択的に検出し、この検出によって郵便物を仕分けしたり、用紙に記録された情報を光学的カードリーダなどで正確に読み取ることが行われており、このような蛍光体として、たとえば、一般

## 式



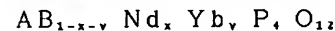
(但し、AはLi、Na、K、Rb、Csから選ばれる少なくとも1種、BはSc、Y、La、Ce、Gd、Lu、Ga、Inから選ばれる少なくとも1種であって、 $0.05 \leq x \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.950$ 、 $x+y \leq 1.0$ である。)で表されるリン酸塩などが使用されている。(特公昭53-40594号)

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、この種の蛍光体は耐薬品性が良好で、大きな発光出力を有するものの、製造工程において、原料粉末を混合してルツボで焼成するとき、過剰のリン酸塩がコンクリート状となつて、生成した蛍光体をルツボから極めて取り出しにくく、また、粉碎が困難な上、湿分を吸収して、得られる蛍光体の形状が変化するなどの難点があり、生産性が悪く、形状性に優れた蛍光体が得られない。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】この発明はかかる現状に鑑み種々検討を行った結果なされたもので、一般式



(但し、AはLi、Na、K、Rb、Csから選ばれる少なくとも1種、BはSc、Y、La、Ce、Gd、Lu、Ga、Inから選ばれる少なくとも1種であって、 $0.05 \leq x \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.950$ 、 $x+y \leq 1.0$ である。)で表される蛍光体を製造するに当たり、原料粉末を焼成後、水中で超音波を照射し、次いで、50℃以上の水に浸漬した後、さらに超音波を照射することによって、過剰のリン酸塩などの不純物を除去し、生成した蛍光体をルツボから取り出し易くし、粉碎し易くするとともに、湿分を吸収して形状が変化したりしないようにし、吸湿性がなくて形状性および保形性に優れた蛍光体が生産性よく得られるようにしたものである。

【0005】また、原料粉末を焼成後、水中で超音波を照射し、次いで、50℃以上の水に浸漬し、さらに超音波を照射してルツボより取り出した後、粉碎して、アルカリ性水溶液または酸性水溶液と、50℃以上の水とに、先後を問わず順次に浸漬することによって、過剰のリン酸塩などの不純物の除去を一段と容易にし、湿分を吸収して形状が変化するのを一段と効果的に抑制して、吸湿性がなくて形状性および保形性に優れた蛍光体が一段と生産性よく得られるようにしたものである。

## 【0006】この発明によれば、たとえば、Nd

$2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2H_2PO_4$ などの原料粉末をルツボに充填して焼成した後、水中で超音波を照射し、次いで、50℃以上の水に浸漬し、さらに超音波を照射しているため、過剰のリン酸塩などの不純物が、超音波と熱水によって効果的に除去され、その結果、得られた蛍光体をルツボから取り出し易くなる。また、ルツボから取り出した蛍光体の粉碎も容

易になり、湿分を吸収したりして蛍光体の形状が変化してしまうこともなく、吸湿性がなくて形状性および保形性に優れた蛍光体が生産性よく得られる。

【0007】また、原料粉末を焼成後、水中で超音波を照射し、次いで、50℃以上の水に浸漬し、さらに超音波を照射した後、粉碎して、アルカリ性水溶液または酸性水溶液と、50℃以上の水とに、先後を問わず順次に浸漬すると、過剰のリン酸塩などの不純物が、超音波と熱水によって効果的に除去されるとともに、さらにアルカリ性水溶液または酸性水溶液と熱水によっても除去されるため、湿分の吸収による形状の変化も一段と効果的に抑制され、吸湿性がなくて形状性および保形性に優れた蛍光体が一段と生産性よく得られる。

【0008】ここで、原料粉末を焼成後、水中で照射する超音波としては、50～600Wの超音波発振器などが使用され、この超音波の照射によってルツボ壁に付着した過剰のリン酸塩などの不純物が除去される。このような超音波の照射は、ルツボ壁に付着した過剰のリン酸塩などの不純物を完全に除去するため、0.5時間以上行うのが好ましい。

【0009】また、超音波を照射した後は、50℃以上の水に浸漬するのが好ましく、50℃より低い温度の熱水では過剰のリン酸塩などの不純物を除去するのに長時間を要する。このような50℃以上の水への浸漬は、過剰のリン酸塩などの不純物を効果的に除去するため、5時間以上浸漬するのが好ましい。

【0010】さらに、50℃以上の水に浸漬した後の超音波の照射は、原料粉末を焼成後、水中で照射する超音波と同様にして0.5時間以上行われ、この超音波の照射によって過剰のリン酸塩が除去される。但し、熱水と超音波照射により溶解する物質の組成は異なる。

【0011】また、50℃以上の水に浸漬し、超音波を照射して得られた蛍光体の粉碎は、メノウ乳鉢、らいかい機、ボールミルなどを用いて行われ、ルツボから0.2～10mm程度の大きな粒子の蛍光体を取り出し、0.5～5時間かけて0.2mm以下の粉末にまで粉碎される。この粉碎により、得られた蛍光体は均一になり、その後\*

Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30g
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4g
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11g
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	140g

上記の粉末原料を充分良く混合し、アルミナ製のフタ付きルツボに充填した後、電気炉に入れ、室温から700℃迄、一定昇温速度で2時間かけて昇温し、しかる後700℃で2時間焼成した。焼成終了後、ただちに電気炉から取り出し空気中で冷却した。

【0017】次いで、ルツボ内に水を入れ、出力500Wの超音波を1時間照射した後、80℃の熱水中に10時間浸漬し、さらに超音波を1時間照射して蛍光体を得た。このようにして得られた蛍光体を、さらにメノウ乳

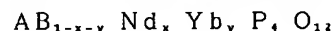
\*のアルカリ性水溶液または酸性水溶液と熱水への浸漬により、蛍光体表面に付着した過剰のリン酸塩などの不純物が容易に除去される。

【0012】粉碎された蛍光体をアルカリ性水溶液または酸性水溶液中に浸漬するとき、使用されるアルカリ水溶液としては、NaOHやKOHなどのpH10以上のアルカリ性水溶液が使用され、酸性水溶液としては、硝酸、塩酸などのpH2以下の酸性水溶液が好ましく使用される。これらのアルカリ性水溶液または酸性水溶液中に浸漬されると、粉碎された蛍光体の表面に付着した過剰のリン酸塩などの不純物が溶解されて容易に除去される。

【0013】粉碎された蛍光体をアルカリ性水溶液または酸性水溶液中に浸漬した後、またはこれらの水溶液に浸漬する前に、50℃以上の水に浸漬する浸漬処理は、1時間以上行われ、この熱水処理により粉碎された蛍光体の表面に付着した過剰のリン酸塩などの不純物が容易に除去される。

【0014】原料粉末としては、前記のNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>や、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等の炭酸塩、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物などが好ましく使用される。

【0015】このような原料粉末を使用し、以上説明したようにして製造される蛍光体は、一般式



(但し、AはLi、Na、K、Rb、Csから選ばれる少なくとも1種、BはSc、Y、La、Ce、Gd、Lu、Ga、Inから選ばれる少なくとも1種であって、 $0.05 \leq x \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.950$ 、 $x+y \leq 1.0$ である。)で表される蛍光体で、生産性に優れ、吸湿性がなくて形状性および保形性がよく、郵便物を仕分けするためのマークや情報を記録する光学的カードなどに好適に使用される。

【0016】

【実施例】次に、この発明の実施例について説明する。  
実施例1

鉢で粒子径0.05mmにまで粉碎し、次いで1Nの硝酸に浸漬し、80℃の熱水中に浸漬して蛍光体を得た。

【0018】このようにして得られた蛍光体はLiNd<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>P<sub>1</sub>O<sub>12</sub>で表される蛍光体で、その形状は、図1の走査型電子顕微鏡写真に示すように形状性が良好であった。また、この蛍光体を6.0℃、90%RHの条件下に一週間放置しても、図2の走査型電子顕微鏡写真に示すように形状はほとんど変化しなかった。

【0019】比較例1

5  
 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  
 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$

6  
 30 g  
 4 g  
 11 g  
 140 g

上記の粉末原料を充分良く混合し、アルミナ製のフタ付きルツボに充填した後、電気炉に入れ、室温から700℃迄、一定昇温速度で2時間かけて昇温し、しかる後700℃で2時間焼成した。焼成終了後、ただちに電気炉から取り出し空気中で冷却した。次いで、得られた蛍光体をルツボごと水で煮沸し、冷却後、1N-硝酸で洗浄し、その後水洗して乾燥し、蛍光体を得た。このようにして製造された蛍光体は $\text{LiNd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_{12}$ で表される蛍光体で、その形状は、図3の走査型電子顕微鏡写真に示すように形状性があまりよくなかった。また、この蛍光体を60℃、90%RHの条件下に一週間放置すると図4の走査型電子顕微鏡写真に示すように2次凝集したような形状に変化した。

【0020】

【発明の効果】以上、各実施例および比較例で得られた蛍光体の図1ないし図4で示される走査型電子顕微鏡写真\*20

\*真から明らかなように、この発明で得られる蛍光体は吸湿性がなくて、形状性および保形性がよく、また生成した蛍光体をルツボから極めて取り出しやすくして生産性に優れ、さらに粉砕が容易である。

【図面の簡単な説明】

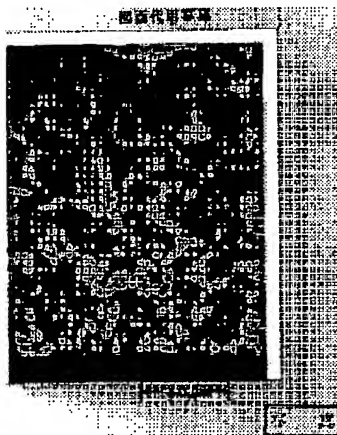
10 【図1】この発明で得られた蛍光体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】この発明で得られた蛍光体を60℃、90%RHの条件下に一週間放置したときの走査型電子顕微鏡写真である。

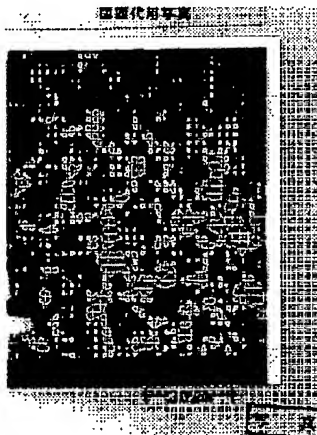
【図3】従来の方法で得られた蛍光体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】従来の方法で得られた蛍光体を60℃、90%RHの条件下に一週間放置したときの走査型電子顕微鏡写真である。

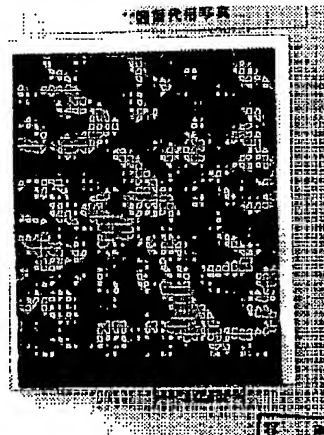
【図1】



【図2】



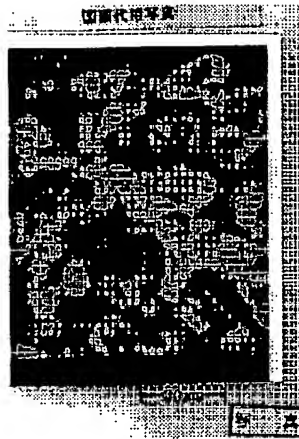
【図3】



(5)

特開平5-295364

【図4】



BEST AVAILABLE COPY